Über einige

Mono- und Dioxydialphylessigsäurelactone.

Von

Dr. Hugo Simonis.

Über einige

Mono- und Dioxydialphylessigsäurelactone.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Hugo Simonis

aus Düsseldorf am Rhein.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St. Paulus-Druckerei.

1897

Meinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

EINLEITUNG.

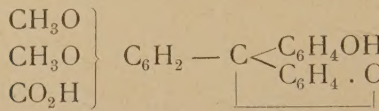
Durch die Arbeiten von A. Baeyer [1] wurde im Jahre 1872 zuerst die Fähigkeit der Phenole erwiesen, mit aromatischen Aldehyden unter dem Einfluss von wasserentziehenden Mitteln Kondensationsprodukte zu bilden.

Die hierbei entstehenden Oxyderivate des Triphenylmethans sind späterhin Gegenstand zahlreicher Forschungen gewesen.

15 Jahre nachher zeigten Liebermann und Seidler [2], dass auch ein carboxylierter Aldehyd, die Opiansäure, noch die Fähigkeit besitzt, sich mit Phenol vermittelst konzentrierter Schwefelsäure zu kondensieren. Auch hierbei entstand — wie Liebermann und Seidler annehmen — ein Derivat des Triphenylmethans, das Leukopiaurin, welches durch

[1] Ber. d. D. chem. Ges. V, 25, 280, 1095.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. XX, 873.

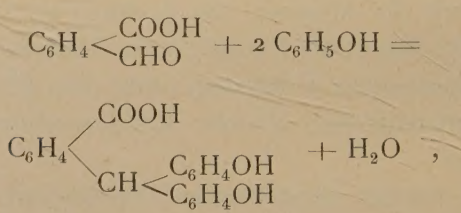
gleichzeitig stattfindende Oxydation in das Opiaurin von der Formel



überging.

Eingehender befassten sich Bistrzycki und Oehlert mit dieser Reaktion und zwar nicht nur bei der Opiansäure, d. i. Dimethoxyphtalaldehydsäure, sondern auch bei der Phtalaldehydsäure selbst.

Hierbei fanden sie [1], dass die Phtalaldehydsäure sich sowohl als Aldehyd mit zwei Molekülen Phenol kondensieren lässt, im Sinne der Gleichung



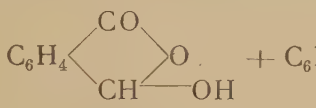
als auch in der desmotropen Form $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CH\end{matrix}>\begin{matrix}O\\=\\OH\end{matrix}$ reagieren kann und dann mit einem Molekül Phenol das Oxyphenylphtalid, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CH\end{matrix}>\begin{matrix}O\\=\\C_6H_4OH,\end{matrix}$ liefert.

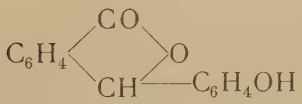
Interessant war hierbei, dass bei beiden Reaktionen konzentrierte Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel zur Verwendung kam, die Konzentration derselben jedoch im ersten Falle, also bei der

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XXVII, 2632 und G. J. Oehlert, Inaug.-Dissert. Berlin, 1893.

Aldehydkondensation, mehr als 73 Procent und im anderen Falle 73 Procent oder weniger betragen musste.

Die zuletzt beschriebene Reaktion, welche also im Sinne folgender Gleichung verläuft:





bewies, dass auch die Carbinolgruppe — CHOH mit Phenol unter Wasseraustritt reagieren kann, eine Reaktion, welche auch schon von Liebmann[1] beobachtet worden war.

Dieses Ergebnis veranlasste Bistrzycki, mit Flatau die Einwirkung von Phenol auf einen carboxylierten Benzylalkohol — die Mandelsäure,

zu untersuchen[2]. In der That erwies sich auch hier die Carbinolgruppe befähigt, in ein Phenolmolekül unter Wasseraustritt einzugreifen. Als wasserentziehendes Mittel wurde hier eine genau 73-procentige Schwefelsäure verwendet. Dieselbe stellt das Dihydrat von der Formel $H_2SO_4 + 2\,H_2O$ oder $S(OH)_6$ vor und zeigt auch in physikalischer Hinsicht einige Eigentümlichkeiten[3].

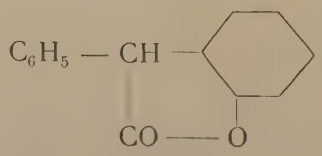
[1] Ber. d. D. chem. Ges. XIV, 1842. XV, 150, 1991.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. XXVIII, 989 und XXX, 124 ff.
[3] Ber. d. D. chem. Ges. XXX, 124, Anm. 2.

Während jedoch bei der Phtalaldehydsäure eine Kondensation mit Leichtigkeit in der Kälte stattfindet, muss die Reaktion bei der Mandelsäure durch Erhitzen bis zum Sieden eingeleitet werden. Bistrzycki und Flatau erzielten bei diesen Untersuchungen folgende Resultate:

Erhitzt man Mandelsäure mit überschüssigem Phenol unter geeigneten Bedingungen unter Zufügung von 73-procentiger Schwefelsäure, so lassen sich aus dem Reaktionsgemisch nach dem Erkalten zwei Körper isolieren. Der eine, von der Formel $C_{14}H_{10}O_2$ ist entstanden durch Kondensation von einem Molekül Mandelsäure mit einem Molekül Phenol unter Austritt von zwei Molekülen Wasser:

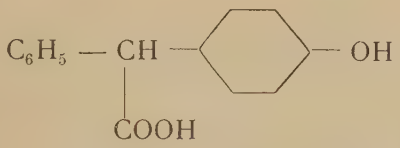
$$C_6H_5 . CHOH . COOH + C_6H_5OH =$$
$$C_{14}H_{10}O_2 + 2\ H_2O,$$

der andere besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_3$ und ist gebildet aus je einem Molekül Mandelsäure und Phenol unter Austritt von nur einem Molekül Wasser. Bei beiden Körpern hatte, wie festgestellt wurde, die (CHOH)gruppe ihr Hydroxyl gegen die Oxyphenylgruppe — $C_6H_4 . OH$ ausgetauscht, und zwar bewiesen Bistrzycki und Flatau für den ersten Körper die Konstitution als o-Lacton



.

Die Reindarstellung des zweiten Körpers gelang den Genannten erst später [1]; für ihn stellten sie die dem Schema



entsprechende Konstitution fest.

Hier hatte also die Carbinolgruppe in den Phenolkern in die p-Stellung zum Hydroxyl eingegriffen unter Bildung der p-Oxydiphenylessigsäure [2], während im ersteren Falle die Einwirkung in o-Stellung stattfand und unter Wasserabspaltung sich das o-Oxydiphenylessigsäurelacton gebildet hatte. Die Ausbeute an letzterem betrug 39 % der theoretisch möglichen Menge; von der p-Säure wurden bis 32 % erhalten.

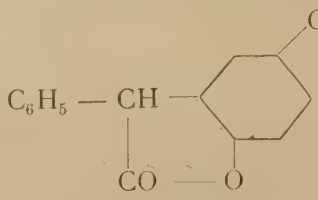
Die Reaktion des Phenols auf Mandelsäure wurde nun bezüglich des Phenols in verschiedener Weise variiert. Statt des einfachen Oxybenzols wurden dessen Methylhomologen m-Kresol und p-Kresol verwendet und auch hierbei, namentlich mit letzterem, gute Resultate erzielt.

Von den drei Dioxybenzolen lieferte nur die Paraverbindung, das Hydrochinon, ein leicht fassbares Kondensationsprodukt, und zwar wurde das

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XXX, 125.

[2] Über diese und ähnliche Säuren vgl. K. v. Tymieniecki, Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz), 1898.

Phenylhydrochinylessigsäurelacton von der Formel

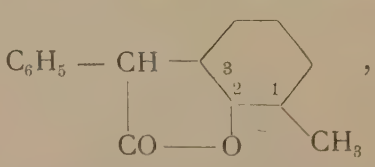


mit guter Ausbeute isoliert. Brenzkatechin und Resorcin lieferten bei der Kondensation « nur unerquickliche Öle, trotzdem die Reaktionsbedingungen namentlich bei der Resorcinkondensation vielfach abgeändert wurden [1] ».

Dieser Befund war für das Brenzkatechin nicht besonders überraschend.

Bistrzycki und Oehlert, welche diesbezügliche Kondensationsversuche bei der Phtalaldehydsäure angestellt hatten, fanden auch hier bei den in o-Stellung substituierten Phenolen eine Abneigung zur Bildung der entsprechenden Kondensationsprodukte.

Ebenso ergaben bei der Mandelsäure die Versuche zur Kondensation mit o-Kresol und Thymol nur negative Resultate. Bistrzycki und Flatau zogen daraus den Schluss, dass die Bildung von benachbarten (1-2-3-) Trisubstitutionsprodukten, wie z. B.



,

[1] Flatau, Inaug.-Diss. Bern 1896, S. 45.

nicht leicht erfolge, wenn die Carbinolgruppe in die andere Orthostellung zum Hydroxyl eingreifen müsse.

Während also für das Brenzkatechin die Erfolglosigkeit des Kondensationsversuches mit Mandelsäure vorauszusehen war, wirkte der Misserfolg hinsichtlich des Resorcins überraschend. Mit Phtalaldehydsäure kondensierte sich Resorcin ausnehmend leicht. Bistrzycki und Oehlert [1] stellten Kondensationsprodukte mit Resorcin und Orcin dar, sowie ein Dibromderivat und eine Dibenzoylverbindung des ersteren.

Ein Grund also, weshalb die Kondensation nicht auch bei der Mandelsäure stattfinden sollte, war nicht ersichtlich. Es kam wahrscheinlich nur auf eine geeignete Modifikation des Kondensationsverfahrens an bezw. auf die Überwindung der Schwierigkeiten hinsichtlich der Isolierung krystallisierter Substanzen aus den Ölen.

Diese Arbeit wurde mir von Herrn Professor Bistrzycki übertragen. In nachstehender Abhandlung wird die Isolierung der theoretisch zu erwartenden Kondensationsprodukte beschrieben werden. Die vorzügliche Reaktions- und Krystallisationsfähigkeit dieser Verbindungen wog die auf ihre Isolierung verwandte Zeit und Mühe reichlich auf.

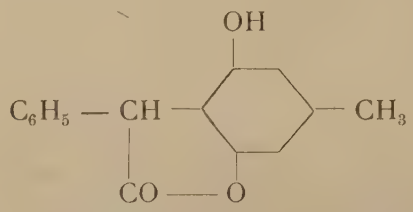
Weiterhin wird dann die Kondensation der Mandelsäure mit Orcin, dem symmetrischen Methyl-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XXVII, 2637 und G. J. Oehlert, Inaug.-Dissert. Berlin, 1893.

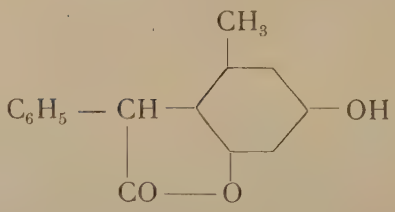
homologen des Resorcins, beschrieben werden, sowie einige Derivate der Kondensationsprodukte beider Körper.

Bei dem Orcin konnte ich zuerst folgende interessante Thatsache beobachten: Die Theorie ermöglicht zwei structurisomere Formen für das Phenylorcylessigsäurelacton — je nach dem Eingreifen der Carbinolgruppe der Mandelsäure in den Kern des Orcins. Diese beiden Lactone nämlich

I.



und II.

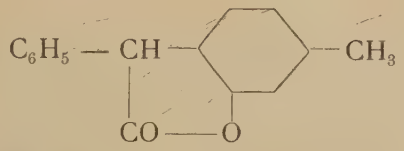


entstehen nebeneinander und lassen sich, wenn auch allerdings nur schwierig, isolieren.

In einem der beiden Fälle dürfte also die Methylgruppe, im andern die Hydroxylgruppe sich in der Orthostellung zur Methingruppe befinden, und es wäre interessant, nachzuforschen, ob auch die monosubstituierten Phenole solche Isomeriefälle aufzuweisen vermögen.

Bei der Kondensation von Mandelsäure mit

m-Kresol erhielten Bistrzycki und Flatau nur ein Lacton, dem sie die Formel



zuschreiben.

Die isomere Verbindung wurde nicht gefasst — dass sie aber entstanden war, lässt die Ausbeute an Lacton vermuten, welche eine relativ schlechte war (27 %), wenn sie auch allerdings durch die nebenbei entstehende p-Säure (etwa 20 % Ausbeute) beeinträchtigt werden musste.

Bei der Kondensation mit Resorcin waren meine Versuche, die isomeren Lactone zu fassen, von günstigerem Erfolge, indem ich aus dem Rohprodukte schliesslich zwei Substanzen isolieren konnte, welche hinsichtlich ihres Schmelzpunktes um fast 60° differieren, bei der Analyse jedoch beide die Zusammensetzung als Phenylresorcylessigsäurelactone ergaben.

Die Ausbeuten lassen jedoch auch hier noch viel zu wünschen übrig, indem in der That neben obigen zwei Verbindungen eine grosse Menge öliger Schmieren entsteht.

Diese Erfahrungen rechtfertigen demnach wohl folgenden Schluss :

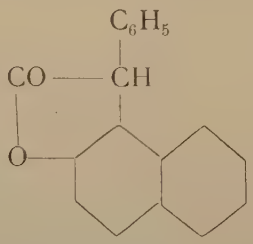
Die p-Phenole geben leicht Kondensationsprodukte mit Mandelsäure,

die m-Phenole schwieriger und mit schlechten Ausbeuten an Lacton,

die o-Phenole bilden keine Kondensationsprodukte, beziehungsweise vielleicht nur sehr schwer fassbare.

Bei meinen Versuchen mit den Kondensationsprodukten dieser Art habe ich als eine neue und sehr charakteristische Eigenschaft derselben ihre Färbungen mit konzentrierter Schwefelsäure gefunden. Diese Reaktion wird im Laufe der Abhandlung eingehend Berücksichtigung finden [1].

Ausser dem Phenol, dessen Homologen und Derivaten haben Bistrzycki und Flatau auch das β-Naphtol mit der Mandelsäure kondensiert [2]. Sie erhielten daraus einen bei 184° schmelzenden Körper, dem sie als wahrscheinlichste Konstitutionsformel die folgende



zuschrieben. Auch mit diesem Naphtolderivate habe ich mich näher beschäftigt.

Die Kondensationsversuche mit α-Naphtol verliefen im Gegensatz zu denen mit β-Naphtol durchaus

[1] Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 26.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. XXX, 130.

negativ. Ich habe vergeblich aus den entstehenden Schmieren eine krystallisierte Substanz zu isolieren gesucht.

Diese an und für sich merkwürdige Thatsache klärt sich theoretisch vielleicht auf, wenn man bedenkt, dass beim α-Naphtol wieder die eine der beiden Orthostellungen zum Hydroxyl besetzt ist und es somit die Abneigung, fassbare lactonartige Kondensationsprodukte zu bilden, mit den andern o-Phenolderivaten teilt.

Es liegt also auch hier wieder ein Beispiel für die auf der vorigen Seite aufgestellte Regel vor.

Da ich das Naphtollacton als Ausgangsmaterial für eine Reihe von Verbindungen in grösserer Menge darstellen musste, habe ich nach einem zweckmässigen Verfahren zur Darstellung desselben gesucht.

Auf Vorschlag des Herrn Prof. Bistrzycki habe ich Versuche angestellt über die Kondensationsfähigkeit des Nitrils der Mandelsäure gegenüber Phenolen und bin bei dieser Gelegenheit auf ein gutes und billiges Verfahren zur Darstellung des Naphtollactons gestossen. Über letztere Untersuchungen werde ich in dem nun folgenden experimentellen Teile zuerst berichten.

EXPERIMENTELLER TEIL.

I. — Kondensation von Benzalcyanhydrin mit Phenolen. Seite 19.

II. — Kondensation von Benzalcyanhydrin mit β-Naphtol. Seite 24.

III. — Kondensation von Mandelsäure mit Resorcin. Seite 54.

IV. — Kondensation von Mandelsäure mit Orcin. Seite 69.

I.

Kondensation von Benzalcyanhydrin mit Phenolen.

Das Benzalcyanhydrin, $C_6H_5 - CHOH - CN$, wird aus Benzaldehyd durch Anlagerung von Blausäure dargestellt[1] und bildet das Ausgangsmaterial zur Darstellung der Mandelsäure, $C_6H_5 - CHOH - COOH$, welche daraus durch Verseifung gewonnen wird. Die Verseifung erfolgt gewöhnlich durch konzentrierte Salzsäure. Es war aber zu erwarten, dass sie durch eine mässig konzentrierte Schwefelsäure ganz ebenso gut bewirkt werden könnte. Es schien daher sehr wohl möglich, das beim Erhitzen eines Gemisches von Benzalcyanhydrin (Mandelsäurenitril), mässig konzentrierter Schwefelsäure und Phenol eine Reaktion eintreten würde, bei der in erster Phase Mandelsäure gebildet, diese aber in « statu nascendi » sich sofort mit dem Phenol (wie in der Einleitung geschildert) kondensieren würde.

Das Mandelsäurenitril wurde daher auf seine Kondensationsfähigkeit mit Phenolen geprüft. Es wurde zu diesen Versuchen käuflich bezogen und erwies sich als eine ziemlich reine, bei Licht- und Luftabschluss auch haltbare Substanz.

[1] D. P. 85230. Vgl. Ber. d. D. chem. Ges. XXIX R. 252.

1. Kondensation mit Phenol.

Die 73-procentige Schwefelsäure, welche bei den bisherigen Kondensationen als wasserentziehendes Mittel mit gutem Erfolge angewendet war, kam auch hier zur Verwendung.

Es war von vornherein nicht ganz ausgeschlossen, dass bei mässiger Einwirkung der Schwefelsäure man zu dem, der Oxydiphenylessigsäure entsprechenden Nitrile von der Formel

$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} - C_6H_4(OH)$$

gelangen könnte.

Demgemäss wurde Benzalcyanhydrin mit überschüssigem Phenol und 73-procentiger Schwefelsäure einige Tage unter häufigem Umschütteln in der Kälte stehen gelassen. Nach kurzer Zeit war zwar alles in Lösung gegangen, bald darauf aber krystallisierte das Phenol in langen, schönen Nadeln unverändert wieder aus. Beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser schieden sich Öltröpfchen ab, welche sich als unverändertes Benzalcyanhydrin erwiesen. Selbst nach einigen Monaten war eine Einwirkung nicht zu konstatieren.

Auch andere Kondensationsmittel, wie Eisessig und Zinkchlorid, führten in der Kälte nicht zum Ziele.

Das Eintreten einer Reaktion musste deswegen durch Erwärmen des Reaktionsgemisches befördert werden. 4 g Benzalcyanhydrin wurden mit 7 g Phenol und 20 g 73-procentiger Schwefelsäure kurze Zeit

im siedenden Wasserbade erhitzt und das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt. Hierbei blieb eine feste Masse ungelöst, welche frei von Stickstoff war und sich, mit kalter konzentrierter Sodalösung behandelt und dann aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert, als das von Bistrzycki und Flatau aus Mandelsäure und Phenol dargestellte Oxydiphenylessigsäurelacton vom Schmelzpunkt 114° erwies [1].

Die 73-procentige Schwefelsäure hatte also, wie es erwartet wurde, reagiert, nämlich das Nitril verseift und die entstehende Mandelsäure mit dem Phenol kondensiert im Sinne der Gleichung :

$$C_6H_5 - CHOH . CN + C_6H_5OH + H_2SO_4 =$$

$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle CO}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle O}{\underset{|}{C_6H_4}} + NH_4 . HSO_4 \quad .$$

Da das gebildete Ammoniak die Konzentration der Schwefelsäure beeinflusst, so wurde später immer mehr Schwefelsäure genommen, als bei den entsprechenden Kondensationen mit der Mandelsäure — nämlich folgendes Mischungsverhältnis angewandt : auf ein Teil Benzalcyanhydrin 5 Gewichtsteile Schwefelsäure, während Bistrzycki und Flatau auf 1 Teil Mandelsäure 4 Teile Schwefelsäure anwandten.

Wenn es auch so nicht gelang, das Oxydiphenylacetonitril zu erhalten, so bietet diese neue Darstellung

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XXVIII, 989; XXX, 124. Vgl. auch G. Cramer, Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1897.

des Oxydiphenylessigsäurelactons doch gegenüber der früheren aus der Mandelsäure folgende Vorteile :

1. Die Reaktion geht auf einem siedenden Wasserbade vor sich, bedarf also keiner Überwachung.

2. Die Ausbeute an Lacton ist etwas besser als bei der Verwendung fertiger Mandelsäure. Aus 4 g Benzalcyanhydrin wurden erhalten 2,53 g Oxydiphenylessigsäurelacton und 0,9 g p-Oxydiphenylessigsäure, welche als zweites Kondensationsprodukt auch bei der Einwirkung von Mandelsäure auf Phenol entsteht. Aus der äquivalenten Menge Mandelsäure (4,5 g) erhielten Bistrzycki und Flatau 2,44 g Lacton, dagegen 1,8 g Oxydiphenylessigsäure.

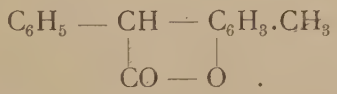
3. Das Mandelsäurenitril ist erheblich billiger als die Mandelsäure (ersteres kostet 2 M., letztere 3,50 M. pro 100 g) wodurch sich die Herstellungskosten des Lactons in Anbetracht der grösseren Ausbeute aus gleichen Teilen Mandelsäure bezw. Nitril auf die Hälfte vermindern. 10 g Lacton z. B. kosten aus Mandelsäurenitril dargestellt bezüglich der nötigen Menge an Nitril (15,81 g) 0,32 M. — aus Mandelsäure jedoch nach den Angaben von Bistrzycki und Flatau entsprechend berechnet 0,65 M. (indem hierbei 18,44 g Säure erforderlich sind).

2. Kondensation mit p-Kresol.

Das p-Kresol kondensiert sich mit Benzalcyanhydrin unter dem Einfluss der 73-procentigen Schwefelsäure mit ausnehmender Leichtigkeit.

5 g Benzalcyanhydrin wurden mit 8 g p-Kresol

und 25 g Schwefelsäure auf dem Wasserbade eine viertel Stunde erhitzt. Es schied sich hierbei, nachdem zuerst eine klare Lösung entstanden war, ein hellbraunes Öl ab, welches nach dem Erkalten und gründlichen Auswaschen mit kaltem Wasser in eine halbfeste Masse überging. Die Ausbeute an Rohprodukt ist fast quantitativ. Dasselbe wurde mit wenig absolutem Alkohol übergossen, wobei es für einen Augenblick in Lösung ging, sich dann aber sofort in kleinen Krystallen ausschied. Nach eintägigem Stehen konnten 4 g ziemlich reiner Substanz abfiltriert werden. Eine Probe ergab nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 106°. Auch in den übrigen Eigenschaften erwies sich die Substanz als das von Bistrzycki und Flatau aus Mandelsäure erhaltene p-Kresylphenylessigsäurelacton von der Formel :



Dasselbe löst sich beim Erwärmen in konzentrierter Schwefelsäure mit prachtvoll dunkelroter Farbe [1].

[1] Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 26.

II.

Kondensation von Benzalcyanhydrin mit β-Naphtol.

β-Oxy-α-naphtylphenylessigsäurelacton.

Von besonderer Wichtigkeit war mir die Kondensation von Benzalcyanhydrin mit β-Naphtol, da ich grösserer Mengen des entstehenden Oxynaphtylphenylessigsäurelactons bedurfte, um es hinsichtlich seiner Derivate eingehend zu untersuchen.

Das Oxynaphtylphenylessigsäurelacton ist schon von Bistrzycki und Flatau[1] dargestellt, jedoch noch nicht näher untersucht worden.

Den Schmelzpunkt dieses Lactons habe ich, wenn es aus Äther umkrystallisiert war, scharf und um zwei Grade höher gefunden als Bistrzycki und Flatau, nämlich zu 186°.

Die Ausbeute wird durch das neue Verfahren der Darstellung aus dem Benzalcyanhydrin fast verdoppelt.

10 g Benzalcyanhydrin, 15 g β-Naphtol und 50 g 73-procentige Schwefelsäure werden 20 Minuten in einem siedenden Wasserbade erhitzt und dann unter

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XXX, 130.

Umschütteln noch 2 Stunden auf dem Wasserbade stehen gelassen. Sobald das ausgeschiedene braune Öl zähflüssig zu werden beginnt, ist die Reaktion beendet. Um nun das Zusammenklumpen zu verhindern, schüttelt man bis zur Erkaltung um. Dann verdünnt man das Reaktionsgemisch mit Wasser, giesst die wässerige Lösung ab und wiederholt mehrfach das Auswaschen mit Wasser. Zuletzt lässt man gut ablaufen, entfernt das anhaftende Wasser durch Abspülen der Substanz mit wenig Eisessig und übergiesst dann das Rohprodukt mit etwa 50 ccm Eisessig. Das zu isolierende Lacton ist in kaltem Eisessig unlöslich, in heissem jedoch löslich. Es empfiehlt sich aber nicht, das Rohprodukt durch Erhitzen zu lösen, da dabei zu viel verschmiert und dann nachher das Lacton nur langsam und unvollständig ausfällt. Man lässt das Rohprodukt deshalb mit kaltem Eisessig stehen. Hierbei geht alles ausser dem reinen Lacton in Lösung. Letzteres wird dann durch Absaugen von den gelösten Schmieren befreit und mit 50-procentiger Essigsäure ausgewaschen, bis es völlig weiss geworden ist. Löst man nun das Lacton in wenig siedendem Eisessig, so fällt es nach dem Filtrieren sofort in schönen, weissen Krystallen quantitativ wieder aus.

So erhaltene Substanz zeigte den Schmelzpunkt 183-184° und wurde nach dem Trocknen bei 100° der Analyse unterworfen :

0,2030 g Substanz gaben
0,6178 g Kohlendioxyd und
0,0873 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_2$:
83,00 % C	83,07 % C
4,78 % H	4,62 % H.

Es hat sich also ein Molekül β-Naphtol mit einem Molekül Benzalcyanhydrin unter Austritt von einem Molekül Ammoniak vereinigt im Sinne der Gleichung :

$$C_6H_5 . CH(OH) . CN + C_{10}H_7OH = C_{18}H_{12}O_2 + NH_3.$$

Die Ausbeute beträgt 5-6 g reines Lacton aus 10 g Benzalcyanhydrin d. h. ungefähr 30 % der theoretisch zu erwartenden Menge.

Das Lacton ist in Äther nicht ganz unlöslich. Bei einigem Schütteln lösen sich geringe Mengen, die dann nach kurzer Zeit in schönen, langen Nadeln auskrystallisieren und einen scharfen Schmelzpunkt bei 186° zeigen.

Mit reiner konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, geben Spuren des Lactons eine intensiv blaue Färbung [1]. Mit konzentrierter Salpetersäure lässt sich

[1] Diese Fähigkeit, mit konzentrierter Schwefelsäure Farbreaktionen zu geben, ist eine charakteristische Gruppenreaktion aller hierher gehörigen Kondensationsprodukte. Oft treten diese Färbungen schon in der Kälte, immer aber nach längerem Stehen oder Erwärmen auf. Zumeist genügt es, ein Stäubchen der Substanz auf dem Thon, auf welchem sie getrocknet worden war, mit konzentrierter Schwefelsäure zu befeuchten, um die Reaktion hervorzurufen. Beim Verdünnen mit Wasser nimmt die Färbung an Intensität ab, und sie ist völlig verschwunden, sobald eine Konzentration von 73 % erreicht ist. Diese bemer-

das Lacton leicht nitrieren, und man erhält beim Verdünnen ein gelbes Nitroprodukt, welches mit Alkohol, Essigsäure und Alkali merkwürdige Farbreaktionen liefert, sich aber leider nicht in reiner, krystallisierter Form fassen liess.

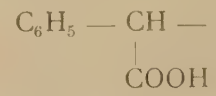
In verdünnten Lösungen ätzender Alkalien ist das Oxynaphtylphenylessigsäurelacton leicht löslich, besonders beim Erwärmen. Gegen Ammoniak, Sodalösung und Barytwasser verhält es sich jedoch selbst beim Erhitzen ziemlich indifferent. 0,5 g, mit Sodalösung am Rückflusskühler gekocht, gingen erst nach zwei Stunden in Lösung. Die Bemühungen, aus diesen alkalischen Lösungen die dem Lacton entsprechende Oxynaphtylphenylessigsäure zu gewinnen, waren leider immer erfolglos. Beim Ansäuern fällt unverändertes Lacton aus [1]. Überschichtet man die Sodalösung mit Äther und säuert vorsichtig an, so geht in den Äther eine Substanz über, welche beim Eindunsten desselben in langen Nadeln an-

kenswerte Thatsache wurde festgestellt durch Bestimmung des specifischen Gewichtes der eben entfärbten Schwefelsäure.

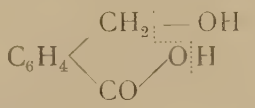
Das Oxydiphenylessigsäurelacton giebt eine tief gelbe Färbung, die entsprechenden Kresylverbindungen tief rote — ebenso die Dioxyverbindungen. Die Isopropylgruppe verändert die Nüance durch schwache Blaufärbung, und es geben demgemäss das von T. Thommesen dargestellte Oxyphenylcumylessigsäurelacton in der Hitze eine grüngelbe, das Methylhomologe eine violettrote Färbung. Die Naphtolverbindungen geben ein tiefes Blau. Es bestätigt sich auch hier die Erfahrung, dass mit der Vergrösserung des Moleküls die Nüance über rot nach blau hinüberspielt.

[1] Vgl. Flatau, Inaug.-Diss. Bern, 1897, S. 48.

schiesst, aber bei der Untersuchung sich als Lacton vom Schmelzpunkt 186° erweist und in Soda unlöslich ist. Die Oxynaphtylphenylessigsäure,

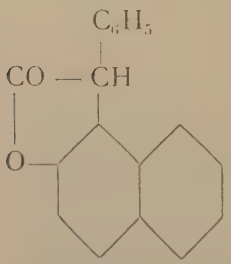


ist demnach in freiem Zustande ebenso wenig beständig, wie etwa die Lactonsäure des Phtalids,

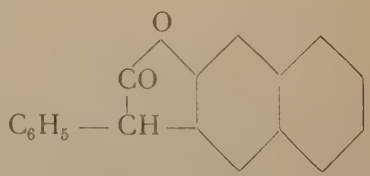


Es gelang indessen, zwei Barytsalze der ersteren Säure zu fassen.

Bezüglich der Konstitution des Oxynaphtylphenylessigsäurelactons ist schon von Bistrzycki und Flatau von den zwei theoretisch möglichen Formen



und



die erste als die wahrscheinlichere hingestellt worden. Eine Stütze dieser Anschauung glaube ich darin gefunden zu haben, dass das Lacton in alkalischer Lösung bei den Kuppelungsversuchen mit Diazobenzollösungen immer unverändert wiedergewonnen

wurde. Diese negativen Resultate dürften wohl auf das Besetztsein der o-α-Stellung zurückzuführen sein.

Bei den im folgenden beschriebenen Derivaten werde ich demgemäss an der Konstitution als β-Oxy-α-naphtylphenylessigsäurelacton festhalten.

Basisches β-oxy-α-naphtylphenylessigsaures Baryum.

Kocht man Oxynaphtylphenylessigsäurelacton mit Barytwasser, so ist eine Einwirkung selbst nach einer halben Stunde noch nicht zu beobachten. Es wurden deswegen 3 g des Lactons 24 Stunden am Rückflusskühler mit überschüssigem Barytwasser gekocht. Das Lacton ging dabei zum Teil in Lösung, teils setzte es sich zu einem unlöslichen Barytsalze um. Auf dieses werde ich später zurückkommen.

Das in Lösung gegangene Barytsalz krystallisierte nach einiger Zeit in kleinen, wasserhellen Prismen aus. Diese wurden nach dem Trocknen im Exsiccator auf den Gehalt an Baryum untersucht:

0,1306 g Substanz gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht,
0,0650 g Baryumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_3Ba + 3\,H_2O$:
29,2 % Ba	29,3 % Ba.

Das Salz krystallisiert demnach mit 3 Molekülen Krystallwasser. Um dies auch durch eine Wasserbestimmung zu beweisen, wurde die Substanz bei

125° getrocknet. Sie verlor dabei nur die zwei Molekülen entsprechende Menge Wasser :

0,2064 g kryst. Salz verloren
0,0160 g Wasser.

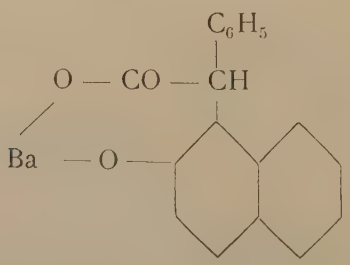
Gefunden :	Berechnet für $2\,H_2O$ von $C_{18}H_{12}O_3Ba + 3H_2O$:
7,71 % H_2O	7,75 % H_2O.

Bei höherer Temperatur getrocknet, bräunte sich das Salz. Die so getrocknete Substanz wurde nochmals analysiert und jetzt gaben :

0,1904 g Substanz
0,1023 g Baryumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_3Ba + H_2O$:
31,59 % Ba	31,8 % Ba.

Die Analysenzahlen zeigen, dass hier das basische Salz vorliegt. Demselben kommt folgende Konstitutionsformel zu :



Neutrales β-oxy-α-naphtylphenylessigsaures Baryum.

Der ungelöste Rückstand, welcher nach dem Kochen des Lactons mit Barytwasser abfiltriert werden konnte, ging durch längeres Kochen mit viel Wasser in Lösung. Beim Erkalten schieden sich lange, fadenartige Nadeln aus. Sie erwiesen sich als barythaltig; jedoch ergaben die Analysen, dass dieses Salz mit dem vorigen nicht identisch ist. Es krystallisiert mit nur einem Molekül Krystallwasser.

1. Baryumbestimmung:

0,2201 g Substanz gaben nach dem Trocknen im Exsiccator

0,0705 g Baryumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{13}O_3ba + H_2O$:
18,83 % Ba	18,85 % Ba.

2. Wasserbestimmung:

0,2063 g wie bei 1. getrockneter Substanz verloren bei andauerndem Erhitzen auf 100°

0,0100 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{13}O_3ba + H_2O$:
4,84 % H_2O	4,95 % H_2O.

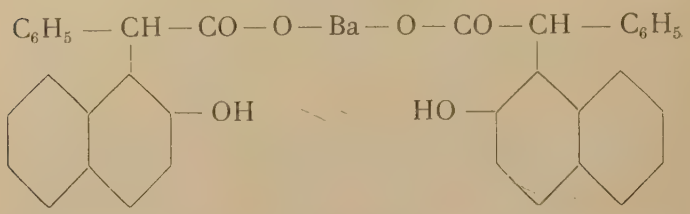
In der so vom Wasser befreiten Substanz wurde der Gehalt an Baryum bestimmt:

0,1969 g Substanz gaben

0,0678 g Baryumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{13}O_3ba$:
20,24 % Ba	19,83 % Ba.

Diesem zweiten Barytsalze ist also die Konstitution des neutralen Salzes zuzuschreiben :



Beide Salze liefern, mit Salzsäure und Alkohol gekocht, das Oxynaphtylphenylessigsäurelacton.

Bei der Darstellung entsteht das zuletzt beschriebene neutrale Salz in weitaus grösserer Menge. Die nur schwach saure Natur des Naphtols kommt hier gegenüber dem Phenol zur Geltung, indem das Oxydiphenylessigsäurelacton nach Bistrzycki und Flatau nur das basische Salz liefert.

Versuche zur Esterifizierung des β-Oxy-α-naphtylphenylessigsäurelactons.

Wenn auch der Lactonring im Oxynaphtylphenylessigsäurelacton sich nur schwierig aufspalten lässt, so glaubte ich doch einige Versuche anstellen zu müssen, durch Esterifizierung etwa zu dem Oxynaphtylphenylessigsäureäthylester zu gelangen, wie dies von Cramer [1] bezüglich des Oxydiphenylessigsäurelactons ausgeführt wurde. Eine Esterifizierung fand jedoch nicht statt, weder durch Kochen des Lactons mit Salzsäure enthaltendem Alkohol nach

[1] G. Cramer, Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz), 1897, S. 19.

der Methode von Fischer und Speier[1], noch durch Sättigen einer absolut alkoholischen Suspension des Lactons mit Salzsäuregas unter Eiskühlung.

β-Oxy-α-naphtylphenylbromessigsäurelacton.

Durch die Versuche von Bistrzycki und Flatau ist festgestellt worden, dass das Oxydiphenylessigsäurelacton und seine Homologen ein bewegliches Wasserstoffatom enthalten, welches leicht gegen Brom ausgetauscht werden kann. Es entstehen dadurch das Oxydiphenylbromessigsäurelacton bezw. dessen Homologe, Körper, welche sich durch eine grosse Reaktionsfähigkeit auszeichnen.

Deswegen war es auch von Wichtigkeit, das Oxynaphtylphenylessigsäurelacton auf sein Verhalten gegen Brom zu untersuchen.

Während bei den Diphenyllactonen sich die Bromierung ohne jede Schwierigkeit in der Kälte vollzieht, versagt die Reaktion bei der Naphtolverbindung unter diesen Umständen. Selbst beim Erwärmen des Reaktionsgemisches verläuft die Bromierung nur äusserst träge. Nach vielen Versuchen habe ich folgendes Verfahren der Bromierung als das zweckmässigste befunden :

6,5 g Oxynaphtylphenylessigsäurelacton werden in einem Kölbchen mit 50 ccm Benzol versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Im Verlauf von etwa 3 Stunden lässt man

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XXVIII, 1150 und 3252.

nun, am besten mittelst eines capillaren Hebers, 5 g (2 ½ Atome) Brom zutropfen. Aus dem Kühler entweichen reichliche Mengen Bromwasserstoffgas. Ist die Einführung des Broms beendet, so filtriert man die Lösung in eine Krystallisierschale und lässt das Benzol im Vakuumexsiccator über Paraffin abdunsten. Es hinterbleiben dann bromhaltige Krystalle, welche nach dem Auswaschen der Schmieren mit Äther ziemlich rein sind.

Die Substanz ist jedoch in Äther nicht ganz unlöslich, und es geht ein Teil derselben in die Ätherlösung über — fällt aber bei einigem Stehen in prachtvollen, gelbgrünen Krystallen aus. Letztere zeigen den Schmelzpunkt 121°. Eine Brombestimmung ergab folgendes:

0,2054 g Substanz gaben
0,1128 g Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{11}O_2Br$:
23,37 % Br	23,59 % Br.

Es ist also an Stelle eines Wasserstoffatoms des Oxynaphtylphenylessigsäurelactons ein Bromatom eingetreten im Sinne der Gleichung:

$$C_{18}H_{12}O_2 + Br_2 = C_{18}H_{11}O_2Br + HBr.$$

Bei späteren Versuchen erwies es sich zur schnellen Darstellung grösserer Mengen als vorteilhaft, nach Beendigung des Bromierens den Kühler umzudrehen und das Benzol bis auf einen kleinen Teil abzudestillieren. Versetzt man diesen mit dem

drei- bis vierfachen Volumen Äther, so krystallisiert reinstes Bromid direkt und in guter Ausbeute aus. So erhielt ich aus 6,5 g Lacton 6 g reine Bromverbindung d. i. 85 % der theoretisch zu erwartenden Menge.

Die Aufarbeitung der Mutterlauge ist demnach nicht lohnend.

Die im folgenden näher beschriebene leichte Austauschbarkeit des Bromatoms weist mit Sicherheit darauf hin, dass es in die Methingruppe eingetreten ist, der Verbindung also die Konstitutionsformel

$$C_6H_4 \quad CBr \quad C_{10}H_6$$
$$CO — O$$

zukommt.

Das Oxynaphtylphenylbromessigsäurelacton giebt mit reiner konzentrierter Schwefelsäure eine tiefblaue Farbenreaktion. Es ist in fast allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser löslich, scheidet sich aber nur aus der ätherischen Lösung unverändert wieder aus. Bei vorsichtigem Verfahren kann man hierbei schöne, grosse Krystalle erhalten.

Ich habe einige besonders schön ausgebildete Krystalle in krystallographischer Hinsicht untersucht und hierbei folgende Resultate gefunden :

Krystallographische Untersuchung [1].

Die gelblich-grün gefärbten Krystalle gehören dem monoklinen Systeme an. Ihr Habitus ist

Prismenform mit aufgesetzter Pyramide. Sie sind nach der Axe a bis 3 mm, nach der Axe b bis 2 mm lang.

An Formen wurden beobachtet :

$$-P = \{111\}; \quad +P = \{\bar{1}11\}$$
$$\infty P = \{110\}; \quad \infty \breve{P} \infty = \{010\}.$$

Das Klinopinakoïd ist nicht an allen Krystallen vorhanden.

Die Krystalle sind gut ausgebildet und die Flächen geben scharfe Reflexe, soweit diese nicht durch ziemlich häufig auftretende Streifungen infolge paralleler Verwachsungen oder durch natürliche Ätzungen beeinflusst werden.

Es wurde gemessen :

$-P : -P = (111) : (1\bar{1}1) = 131°56'$
$+P : +P = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) = 131°12'$
$-P : +P = (111) : (\bar{1}11) = 142°54'$
$-P : +P = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 117°26'$
$-P : \infty P = (111) : (\bar{1}10) = 121°50'$
$+P : \sim P = (\bar{1}11) : (\bar{1}10) = 120°43'$
$\sim P : \sim P = (110) : (\bar{1}10) = 104°20'$
$\sim P : \sim P = (110) : (1\bar{1}0) = 75°40'$
$\infty P : \infty \breve{P} \infty = (110) : (010) = 142°10'.$

Aus den drei ersten Winkeln wurde das Axenverhältnis

$$a : b : c = 1{,}2894 : 1 : 0{,}480$$

und

$$\beta = 91°30'$$

berechnet.

Durch weitere Berechnung ergaben sich die Werte

für (111) : (110) = 121°56′,

gemessen 121°50′, 121°48′, 121°52′, } im Mittel 121°50′,

für $(\bar{1}11) : (\bar{1}10)$ 120°36′,

gemessen 120°43′, 120°45′, 120°42′, } im Mittel 120°43′.

Der spitze Prismenwinkel wurde berechnet zu

75°37′.

Gemessen wurden die Werte:

75°39′, 75°38,5′, 75°36′, 75°41′, } im Mittel 75°38′.

Die Neigung von — P : + P (111) : $(\bar{1}\bar{1}1)$ wurde durch Berechnung zu 117°28′,

durch Messung zu 117°26′, 117°30′, 117°24′, } im Mittel 117°27′ gefunden.

Für das Klinopinakoïd $\sim \breve{P} \sim$ ist die Neigung von 142°10′ zur Prismenfläche erforderlich, da es die Prismenkante von 104°20′ gerade abstumpft.

Gefunden wurde 142°7′, 142°10′, 142°8′, 142°14′, } im Mittel 142°10′.

Die Krystalle zeigten sich meist natürlich geätzt und wiesen auf den Pyramidenflächen Ätzfiguren in Form kleiner Dreiecke auf.

Zur Bestimmung der Auslöschungsrichtungen konnte leider wegen des weichen Materials keine Fläche nach $\infty \breve{P} \infty$ geschliffen werden. Es wurden deswegen die Auslöschungsrichtungen auf den Prismenflächen bestimmt:

Die eine Auslöschungsrichtung bildet auf (110) und ($1\bar{1}0$) mit der Kombinationskante von ∞ P und — P nach vorne oben einen Winkel von 14°1′. Die Bestimmungen wurden im Natriumlichte ausgeführt. Die Zugehörigkeit zum monoklinen System ist auch dadurch erwiesen.

Das Oxynaphtylphenylbromessigsäurelacton zeichnet sich durch die Leichtbeweglichkeit des Bromatoms aus [1].

So reagiert es gegen Alkohole unter Bromwasserstoffabspaltung und Bildung von Alkyläthern vom Typus

$$C_6H_5 - C(CO) \cdot OR - C_{10}H_6(O) \quad .$$

Sowohl aliphatische wie aromatische Alkohole, sowie auch Phenole, sind imstande das Bromatom auszutauschen.

[1] Vgl. Friedel, Bahlson, Bull. **33**, 339. Hemilian, Ber. d. D. chem. Ges. VII, 1208. Bistrzycki und Flatau, Ber. d. D. chem. Ges. XXX, 128. Cramer, Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1897, S. 61. 4.

Da bei der Verwendung von Äthylalkohol sich einige Schwierigkeiten infolge des Auftretens von Nebenprodukten ergaben, wurde auch die Einwirkung von Methylalkohol in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Demgemäss kamen die Alkohole zur Verwendung :

Methylalkohol,
Äthylalkohol,
Benzylalkohol.

Bezüglich der Phenole wurde nur die Verbindung mit dem gewöhnlichen Phenol näher untersucht.

β-Oxy-α-naphtylphenylmethoxyessigsäurelacton.

Zur Darstellung der Methoxyverbindung kochte ich reines Oxynaphtylphenylbromessigsäurelacton am Rückflusskühler einige Zeit mit Methylalkohol, dem einige Tropfen Wasser zugesetzt waren. Nach halbstündigem Kochen ist das Lacton in Lösung gegangen. Bei dem Erkalten krystallisiert dann, falls die Lösung nicht zu verdünnt ist, ein gelblich-weisser Körper aus. Derselbe zeigte meist einen Schmelzpunkt von 115-140° und war trotz seines schönen Aussehens nicht einheitlich. Beim Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol erhielt ich dann durch fraktionierte Krystallisation zwei Substanzen, von denen die eine bei genügender Reinheit bei 136° schmolz und sich durch die Analyse als Oxynaphtylphenylmethoxyessigsäurelacton erwies.

Die zweite Substanz entsteht nur in ganz geringer

Menge und zeigt auch, wie die erste, die charakteristische Blaufärbung mit kalter konzentrierter Schwefelsäure. Die mit der Pincette ausgesuchten kleinen Prismen zeigen den Schmelzpunkt 145°. Da jedoch die Isolierung dieses Körpers mit zu grossen Schwierigkeiten und Substanzverlusten verknüpft war, musste auf das eingehendere Studium und die Analyse verzichtet werden. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass dem Methylalkohol geringe Spuren von Äthylalkohol beigemengt waren [1], und sich so die homologe, im folgenden beschriebene Äthoxyverbindung (Schmelzpunkt 145°) gebildet hatte. Beim Verreiben von einigen Krystallen dieser beiden Substanzen blieb der Schmelzpunkt des Gemisches unverändert 145°.

Das Oxynaphtylphenylmethoxyessigsäurelacton krystallisiert in prachtvollen gelben Prismen. Zur Analyse wurden diese bei 80° getrocknet.

Ich erhielt dann folgende Zahlen :

0,1886 g Substanz gaben
0,5424 g Kohlendioxyd und
0,0835 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_3$:
78,44 % C	78,62 % C
4,91 % H	4,83 % H.

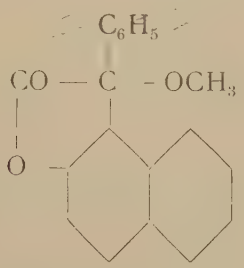
Ausbeute : Aus 2 g Lacton 1,1 g reine Methoxyverbindung.

[1] Vgl. Krauch, Prüf. d. Reag., III. Aufl., S. 238.

Die Bildung dieses Oxynaphtylphenylmethoxyessigsäurelactons verläuft nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{11}O_2Br + CH_3OH = C_{19}H_{14}O_3 + HBr.$$

Seine Konstitution ist unzweifelhaft die folgende:



Die Verbindung ist schon in der Kälte in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser löslich. Selbst Ligroïn fällt dieses Lacton aus einer Benzollösung nicht. Etwas schwieriger löst sich der Körper in Alkoholen.

In Sodalösung ist die Verbindung nur bei anhaltendem Kochen löslich. Sie geht dabei als Natriumsalz der Oxynaphtylphenylmethoxyessigsäure in Lösung, jedoch blieben mehrere Versuche, daraus durch Ansäuern die freie Säure zu isolieren, erfolglos.

Ein Versuch, die Methylgruppe mit rauchender Jodwasserstoffsäure abzuspalten und so zu dem entsprechenden Glycolsäurelacton zu gelangen, verlief gleichfalls resultatlos.

β-Oxy-α-naphtylphenyläthoxyessigsäurelacton.

Die Einwirkung von Äthylalkohol auf das bromierte Oxynaphtylphenylessigsäurelacton verläuft nicht so glatt, wie man aus analogen Fällen schliessen könnte. Wenn auch die Reaktionsprodukte sich durch eine hervorragende Krystallisationsfähigkeit auszeichnen, so gelingt es doch nur schwer, die Substanzen in wirklich reinem Zustande daraus zu isolieren.

Im allgemeinen herrscht die Bildung des der vorhergehenden Verbindung analogen Äthoxylactons vor.

Neben dieser Verbindung entstehen jedoch zwei andere — allerdings nur in so untergeordnetem Masse, dass es nicht gelang, ihre Natur aufzuklären. Beide haben die merkwürdige Fähigkeit, konzentrierte Schwefelsäure nicht blau, sondern rot zu färben — ein Verhalten, wie es sonst bei diesen Naphtolverbindungen nicht beobachtet wurde. Die eine Substanz bildet sich unter Umständen bei der Verwendung von etwa 50-procentigem Alkohol und schmilzt bei 223°, die andere findet sich immer als Begleiter des gesuchten Äthoxylactons und krystallisiert in langen, braunen Nadeln vom Schmelzpunkt 187°. Letztere Substanz konnte etwas näher untersucht werden. Sie löste sich beim Kochen mit Alkali. Beim Ansäuern der entstandenen Lösung wurde sie unverändert wieder erhalten, woraus folgt, dass sie nicht etwa ein Ester war, entstanden aus dem Lacton in der alkoholischen Lösung mit Hülfe des Brom-

wasserstoffes. Wahrscheinlicher ist es, dass in einer der beiden Verbindungen das Oxynaphtylphenylglycolsäurelacton vorliegt, gebildet aus dem Wasser des verdünnten Alkohols, welcher bei der Darstellung zur Verwendung kommt. Ich erhielt nämlich auch durch Behandlung des bromierten Lactons mit feuchtem Silberoxyd neben unbrauchbaren Schmieren geringe Mengen einer Substanz, die konzentrierte Schwefelsäure rot färbte.

Demgemäss scheidet sich nach dem Kochen von Oxynaphtylphenylbromessigsäurelacton mit Alkohol beim Erkalten meist ein Krystallgemisch aus, und wenn man Spuren desselben in ein mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtetes Reagensglas streut, kann man deutlich rote und blaue Flecken wahrnehmen und so selbst minimalste Mengen der oben genannten Nebenprodukte erkennen.

Das Hauptreaktionsprodukt, das Äthoxylacton, bildet weisse, meist gelblich gefärbte, dicke Prismen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 145°.

Analyse:

0,2240 g der bei 80° getrockneten Substanz gaben
0,6464 g Kohlendioxyd und
0,1071 g Wasser.

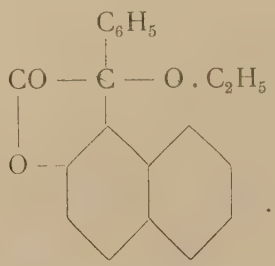
Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_3$:
78,70 % C	78,95 % C
5,31 % H	5,26 % H.

Die Reaktion ist also im Sinne der Gleichung

$$C_{18}H_{11}BrO_2 + C_2H_5OH = C_{20}H_{16}O_3 + HBr$$

verlaufen.

Das entstandene β-Oxy-α-naphtylphenyläthoxyessigsäurelacton besitzt die Konstitution



Die Ausbeute an reiner Äthoxyverbindung wird durch das notwendige häufige Umkrystallisieren sehr herabgedrückt, trotzdem man meist schon beim ersten Anschuss 80-90 % der theoretisch zu erwartenden Menge Reaktionsprodukt in Krystallen erhält.

In Wasser ist Oxynaphtylphenyläthoxyessigsäurelacton unlöslich, in Alkohol nur beim Erwärmen löslich; in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es jedoch leicht löslich.

Mit Sodalösung spaltet sich das Lacton beim Kochen zur Säure auf und bildet das entsprechende Natriumsalz. Behufs Gewinnung der freien Säure wurde die Sodalösung zunächst ausgeäthert, um etwa unverändertes Lacton zu entfernen; die vom Äther abgehobene alkalische Lösung wurde dann erwärmt, um den in ihr gelösten Äther zu verjagen, wieder abgekühlt, mit Essigsäure angesäuert und die ausfallenden öligen Schmieren abfiltriert. Auf Zusatz von Salzsäure fallen dann nach einiger Zeit dunkle, kleine Nadeln aus, die sich schon bei 100° zersetzen. Es liegt hier wahrscheinlich die Oxynaphtylphenyl-

äthoxyessigsäure vor, da der Körper in kalter Sodalösung verhältnismässig leicht löslich ist. Auf eine Analyse desselben musste jedoch bei der verschwindend kleinen Ausbeute verzichtet werden.

Dagegen wurden die Barytsalze der Säure dargestellt.

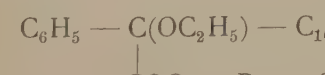
Basisches β-oxy-α-naphtylphenyläthoxyessigsaures Baryum.

Kocht man das Oxynaphtylphenyläthoxyessigsäurelacton einige Stunden am Rückflusskühler mit überschüssigem Barytwasser, so wird es zu einem Barytsalze aufgespalten. Da dasselbe in Wasser so gut wie unlöslich ist, kann es direkt abfiltriert werden. Die Reaktion geht quantitativ vor sich, und es konnte dem abfiltrierten Barytsalze kein etwa unverändertes Lacton durch Alkohol entzogen werden. Beim Trocknen bei 100° ergab sich ein nur geringer Gewichtsverlust, welcher auf Abwesenheit von Krystallwasser schliessen lässt. Das Salz wurde deswegen ohne weiteres zur Analyse getrocknet, direkt mit reiner Schwefelsäure abgeraucht.

Hierbei lieferten 0,3058 g Substanz
0,1548 g Baryumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_4Ba$:
29,7 % Ba	29,9 % Ba.

Es liegt also hier ein Salz der Formel



vor.

Neutrales oxynaphtylphenyläthoxyessigsaures Baryum.

Bei einem Versuche, durch Kochen des beschriebenen Barytsalzes mit Salzsäure und Alkohol zu der zugehörigen Säure oder dem Lactone zu gelangen, schieden sich beim Erkalten wasserklare, prismatische Tafeln aus. Dieselben waren jedoch noch barythaltig, und zwar konnte durch eine Analyse dieser allerdings nur 0,089 g betragenden Substanzmenge ein Gehalt von nur ungefähr 16 % an Baryum festgestellt werden.

Die Salzsäure hatte hier aus zwei Molekülen des basischen Salzes ein Atom Baryum eliminiert:

$$2\,C_{20}H_{16}O_4Ba + 2\,HCl = (C_{20}H_{17}O_4)_2Ba + BaCl_2,$$

und es war das neutrale Salz entstanden von der Konstitution

$$C_6H_5 - \underset{\underset{COOba}{|}}{C(OC_2H_5)} - \underset{\underset{OH}{|}}{C_{10}H_6} \quad .$$

Dasselbe entsteht auch bei längerem Kochen des Äthoxylactons mit der semimolekularen Menge Baryt in wässeriger Lösung.

Analyse:

0,2390 g Substanz gaben, wie das basische Salz behandelt,

0,0734 g Baryumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{17}O_4ba$:
18,06 % Ba	17,7 % Ba.

Auch hier konnte die Abwesenheit von Krystallwasser festgestellt werden.

Bei längerem Kochen mit Salzsäure und Alkohol gehen beide Barytsalze in das zugehörige Oxynaphtylphenyläthoxyessigsäurelacton über, das beim Erkalten ausfällt und den Schmelzpunkt 145° zeigt. In Wasser sind beide Salze aussergewöhnlich schwer löslich.

β-Oxy-α-naphtylphenylbenzoxyessigsäurelacton.

Um die Einwirkung des Oxynaphtylphenylbromessigsäurelactons auf aromatische Alkohole in der Siedehitze zu studieren, wurden 0,5 g der reinen, pulverisierten Verbindung mit 2 g Benzylalkohol unter Zufügen einiger Tropfen Wasser am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung färbt sich zuerst dunkelgrün und wird nachher braungelb. Nach einstündigem Kochen wurde die Kühlung abgestellt und nun durch weiteres Kochen das Wasser verjagt. Dann wurde die Lösung noch mässig warm mit ganz wenig absolutem Alkohol versetzt. Es schieden sich momentan schöne, farblose Kryställchen ab, die bromfrei waren und anfangs den Schmelzpunkt 173-177° zeigten.

In sehr wenig Äther lösten sie sich leicht in der Kälte und kamen dann mit absolutem Alkohol als prachtvolle Krystalle wieder heraus.

Schmelzpunkt 181°.

Analyse:

0,1940 g Substanz, bei 120° getrocknet, gaben
0,5803 g Kohlendioxyd und
0,0890 g Wasser.

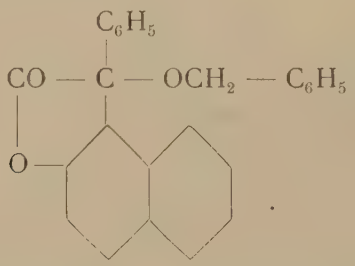
Gefunden :	Berechnet für $C_{25}H_{18}O_3$:
81,58 % C	81,97 % C
5,10 % H	4,92 % H.

Ausbeute : 0,4 g Benzoxyverbindung, aus 0,5 g der Bromverbindung, also 75 % der theoretisch möglichen Menge.

Der so erhaltene Körper ist gemäss der Gleichung:

$$C_{18}H_{11}O_2Br + C_7H_8O = C_{25}H_{18}O_3 + HBr$$

entstanden und besitzt seiner Darstellung zufolge die Konstitutionsformel :



Die Verbindung ist leicht löslich in Äther, Benzol, Ligroïn — unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol. Sie giebt mit konzentrierter Schwefelsäure die charakteristische Blaufärbung.

Die grosse Reaktionsfähigkeit gegen Alkohole liess vermuten, dass das Oxynaphtylphenylbromessigsäurelacton auch mit mehrwertigen Alkoholen unter Austritt von HBr reagieren könne. Ein diesbezüglicher Versuch wurde mit Glycerin angestellt. 2 g des

Bromlactons wurden mit wasserhaltigem Glycerin längere Zeit erhitzt. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser konnte ein amorpher Körper abfiltriert werden, welcher sich als bromfrei erwies und bei 75-78° schmolz. Er zeigte mit konzentrierter Schwefelsäure die charakteristische Färbung. Es war jedoch nicht möglich, ihn in krystallisierter Form zu isolieren. Wahrscheinlich lag ein Gemisch von verschiedenen Glycerinabkömmlingen vor.

Bessere Resultate wurden erzielt bei dem Versuche, statt eines Alkohols Phenol auf Oxynaphtylphenylbromessigsäurelacton einwirken zu lassen, eine Reaktion, welche zuerst an diesem Lacton studiert wurde und sich hinsichtlich des Phenols in vielfacher Weise variieren lässt.

β-Oxy-α-naphtylphenylphenoxyessigsäurelacton.

Die Kondensation von β-Oxy-α-naphtylphenylbromessigsäurelacton mit einem Molekül Phenol geht glatt vor sich, wenn man jenes in fein gepulvertem Zustande mit einer konzentrierten wässerigen Phenollösung vorsichtig erhitzt. Es entweichen dabei reichliche Mengen Bromwasserstoff.

Ist die Reaktion beendet, so geht auf Zusatz von Wasser das überschüssige Phenol in Lösung, während das Kondensationsprodukt meist ölig ungelöst bleibt. Das Umkrystallisieren desselben bereitet Schwierigkeiten, das es leicht in allen Lösungsmitteln ausser in Wasser löslich ist und sich aus den Lösungen nur flockig ausscheiden lässt. Mit Ligroïn aus Benzol-

lösung gefällt, zeigen die Flocken einen Zersetzungspunkt bei 98°. Diese Verbindung ist jedoch nicht das gesuchte Phenoxylacton. Letzteres lässt sich aber aus der alkalischen Lösung der Substanz mit Säuren ausfällen. Vermutlich liegt in obiger Verbindung der Phenolester des gesuchten Lactons vor:

$$C_6H_5 \quad \underset{\displaystyle CO \,.\, OC_6H_5}{\overset{}{C(OC_6H_5)}} - C_{10}H_6(OH) \quad .$$

Wenn auch die Substanz bei ihrer augenscheinlichen Unreinheit für eine Analyse nicht geeignet war, so erscheint die Vermutung über ihre Esternatur dadurch berechtigt, dass sie bei der Verseifung, z. B. mit kochendem Wasser, Phenol abscheidet, das sich nach dem Filtrieren an der charakteristischen weissen Fällung mittelst Bromwasser erkennen lässt.

Es wurde deswegen ein neuer Versuch mit molekularen Mengen von Phenol und Oxynaphtylphenylbromessigsäurelacton angestellt und hierbei auch die Bildung des Esters so gut wie verhindert. Bei dieser Reaktion erhält man eine in Benzol selbst in der Hitze schwer lösliche Substanz vom Schmelzpunkt 160°. Dieselbe wurde aus Benzol umkrystallisiert und dann der Analyse unterworfen:

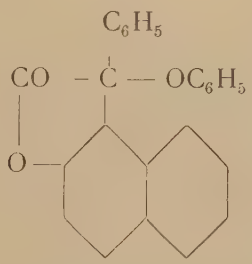
0,2008 g Substanz, bei 80° getrocknet, gaben
0,6012 g Kohlendioxyd
0,0850 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{24}H_{16}O_3$:
81,66 % C	81,82 % C
4,70 % H	4,55 % H.

Die Verbindung ist demnach gebildet aus je einem Molekül Phenol und Oxynaphtylphenylbromessigsäurelacton nach der Gleichung :

$$C_6H_5 . OH + C_{18}H_{11}O_2Br = C_{24}H_{16}O_3 + HBr.$$

Die Reaktionen und das Verhalten der entstandenen Verbindung lassen auf eine den vorhergehenden Körpern analoge Konstitutionsformel



schliessen.

Dieses β-Oxy-α-naphtylphenylphenoxyessigsäurelacton ist in Alkohol, Äther und Eisessig leicht löslich. In Toluol und Benzol ist die Substanz selbst in der Hitze schwer löslich. Als Lacton löst sie sich in kochender Sodalösung und zwar mit schwach grüner Farbe. Beim Ansäuern fällt sie unverändert als Lacton wieder aus. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt Zersetzung unter Gasentwickelung ein, und die Substanz färbt sich dabei schwach rot.

Die Ausbeute ist wechselnd, meist jedoch ziemlich gut.

Versuche zur Darstellung von Ammoniakderivaten des β-Oxy-α-naphtylphenylessigsäurelactons.

Wie durch Versuche von G. Cramer[1] festgestellt worden ist, verläuft die Einwirkung von konzentrierter Ammoniaklösung auf Oxydiphenylessigsäurelactone derart, dass der Lactonring unter Bildung des entsprechenden Oxysäureamids aufgespalten wird :

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH - C_6H_4 + NH_3 = C_6H_5 - CH \quad C_6H_4OH \\ \qquad\quad | \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad CO - O \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CONH_2 \,. \end{array}$$

Die Reaktion verläuft glatt beim Stehenlassen des fein gepulverten Lactons mit konzentriertem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, und die dann entstehenden Körper zeichnen sich durch vorzügliche Krystallisation aus.

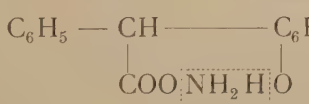
Auffallenderweise liess sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Oxynaphtylphenylessigsäurelacton das zu erwartende Oxysäureamid von der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH \quad - C_{10}H_6 \,.\, OH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CONH_2 \end{array}$$

in reinem Zustande nicht isolieren. Auch beim Erhitzen der ammoniakalischen Suspension des Lactons im Rohre auf 100° ging das Lacton teils in Lösung, teils klumpte es zu einem Harze zusammen, an welchem alle Versuche, ein reines Amid zu isolieren, scheiterten.

[1] G. Cramer, Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1897, S. 21 ff.

Als dritter Versuch wurde dann reines Lacton in absolutem Alkohol gelöst und bis zur Sättigung trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Nach mehrtägigem Stehen im verschlossenen Fläschchen wurde die klare, gelbe Lösung im Exsiccator über Paraffin und Schwefelsäure abgedunstet. Das hinterbleibende hellbraune Harz löste sich in allen Lösungsmitteln ausser in Wasser, kam jedoch auf Zusatz von Wasser (bezw. Ligroïn) in weissen Flocken von unscharfem Schmelzpunkt (140-144°) wieder heraus, deren Stickstoffgehalt sich als erheblich niedriger erwies als er für das entsprechende Säureamid von der Theorie angezeigt wird — nämlich 3 % statt 5 % N. Immerhin scheint das Harz doch das gesuchte Amid enthalten zu haben, da jenes beim Erhitzen im Röhrchen leicht Ammoniak abspaltete — wie dies von G. Cramer auch bei seinen reinen Amiden beobachtet worden ist, z. B.



Ein gleiches negatives Resultat ergaben die Versuche, in dem Oxynaphtylphenylbromessigsäurelacton das Brom durch die Aminogruppe zu ersetzen, indem ich hierbei Gemische erhielt, aus welchen sich keine einheitliche Substanz isolieren liess. Dieser Befund ist umso merkwürdiger, als die Reaktion bei den entsprechenden Oxydiphenylderivaten mit grösster Leichtigkeit durch Schütteln der Bromverbindung mit konzentrierter Ammoniaklösung verläuft.

III.

Kondensation von Mandelsäure mit Resorcin.

Die Kondensation von Mandelsäure mit Resorcin ist, wie bereits erwähnt, schon von Flatau, jedoch vergeblich versucht worden. In der That bietet dieselbe infolge der Bildung grosser Mengen öliger Körper sehr erhebliche Schwierigkeiten.

Die Hauptbedingung zur Erzielung relativ guter Erfolge ist die, dass man bei der Kondensation nicht zu stark und zu lange erhitzt, da man sonst nur unerquickliche Öle erhält. Man verfahre folgendermassen:

10 g Mandelsäure werden mit 14 g reinem Resorcin und 40 g 73-procentiger Schwefelsäure auf dem Drahtnetze erhitzt und zwar nur so lange, bis alles in Lösung gegangen ist und die Flüssigkeit durch Ausscheidung eines Öles sich zu trüben beginnt. Die weitere Abscheidung vollzieht sich darauf von selbst und ohne Erhitzen. Das noch heisse Gemisch wird sodann in dünnem Strahle in kaltes Wasser gegossen. Hierbei erstarrt das Rohprodukt zu einer festen, spröden Masse, besonders, wenn es mit frischem, kalten Wasser übergossen und abgespült wird.

Die Ausbeute ist hier noch eine sehr gute. Das Rohprodukt wird nun mit einem Glasstabe zer-

bröckelt, in einen Kolben gebracht und dort mit wenig — etwa 50 ccm — Eisessig übergossen. Geht hierbei nach einigen Tagen alles in Lösung, so muss man wiederum einige Tage warten, bis eine Krystallisation beginnt, bezw. dieselbe beendet ist. Meist jedoch bleibt direkt ein Teil des Rohproduktes ungelöst. Man filtriert nun ab, stellt die Mutterlauge behufs Weiterverarbeitung beiseite und wäscht nacheinander mit wenig Eisessig, 50-procentiger Essigsäure und Wasser aus.

Diese Portion I wird aus Alkohol von etwa 75 % (Gewichtsprocenten) umkrystallisiert, und zwar erhält man dann wasserhelle Tafeln vom Schmelzpunkt 183°.

Die Mutterlauge wird mit so viel Wasser versetzt, dass die entstehende Trübung beim Umschütteln eben noch verschwindet. Nach einigen Tagen hat sich dann auch hieraus eine weisse Substanz abgeschieden.

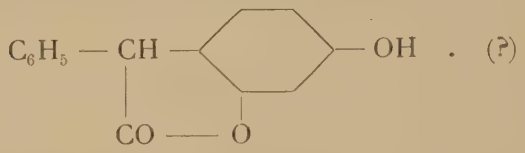
Diese Portion II erkennt man meist schon an dem Aussehen als nicht einheitlich. In der That erhält man beim Umkrystallisieren aus Alkohol ausser der schon oben erwähnten Substanz vom Schmelzpunkt 183° noch geringe Mengen einer solchen vom Schmelzpunkte 125°.

Weiterer Zusatz von Wasser zur Essigsäurelösung fällt dann gewöhnlich nur Öle aus, aus denen sich nichts mehr isolieren lässt.

Die Ausbeuten sind wechselnd. Meist werden erhalten aus 10 g Mandelsäure und 14 g Resorcin nur 1-1,5 g der Portion I und 0,5 g der Portion II,

hiervon etwa 0,1-0,2 g der Verbindung vom Schmelzpunkt 125°, also im ganzen etwa 10-15 % der theoretisch möglichen Menge.

Resorcylphenylessigsäurelacton vom Smp. 183°,



Die beim Umkrystallisieren der Portion I erhaltenen Krystalle wurden zur Analyse bei 115° getrocknet; sie lieferten folgende Daten

I. 0,2172 g Substanz gaben
0,5906 g Kohlendioxyd und
0,0890 g Wasser.

II. 0,2559 g Substanz gaben
0,6980 g Kohlendioxyd,
0,1070 g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3$:
	I.	II.	
% C	74,17	74,39	74,34
% H	4,55	4,65	4,42.

Die Verbindung ist hiernach durch Kondensation von je einem Molekül Mandelsäure und Resorcin unter Austritt von zwei Molekülen Wasser entstanden im Sinne der Gleichung:

$$C_8H_8O_3 + C_6H_6O_2 = C_{14}H_{10}O_3 + 2\,H_2O.$$

Sie ist in Analogie zu den anderen Kondensationsprodukten aus Mandelsäure und Phenolen als ein Resorcylphenylessigsäurelacton zu bezeichnen.

Auf die spezielle Konstitution dieser Verbindung werde ich nach der Besprechung der zweiten isolierten Substanz näher eingehen.

Die prachtvolle Krystallisation dieser Verbindung bestimmte mich, auch hier die krystallographische Beschaffenheit derselben einer Untersuchung zu unterziehen. Es wurden deshalb hierzu brauchbare Krystalle eigens gezogen und mit denselben folgende Resultate erzielt:

Krystallographische Untersuchung [2].

Die wasserklaren Krystalle besitzen den Habitus rhombischer Tafeln und gehören dem triklinen Systeme an.

An Flächen wurden beobachtet: die Prismen $\infty P'$, und $\infty\ ,P$ — {110} und {1$\bar{1}$0}, das Brachypinakoïd $\infty \breve{P} \infty$ — {010}, die Pyramide ,P — {1$\bar{1}\bar{1}$}, die Basis oP = {001}, oft auch ein Brachydoma m $\breve{P} \infty$ — {0kl}.

Das Brachypinakoïd herrscht bei den Krystallen vollständig vor und giebt ihnen das Aussehen rhombischer Tafeln, die Auslöschungsrichtungen erwiesen sich auf dieser Fläche als schief gegen die Prismenkante.

Es wurden die Kanten gemessen:

$$oP : \infty P' = (001) : (110) = 104°30'$$
$$\infty P' : \infty \breve{P} \infty = (110) : (010) = 131°2'$$

$$\infty \breve{P} \infty : oP = (010) : (001) = 82°51'$$
$$oP : \infty ,'P = (00\bar{1}) : (1\bar{1}0) = 117°7'$$
$$\infty \breve{P} \infty : \infty ,'P = (010) : (1\bar{1}0) = 110°58'$$
$$\infty ,'P : \infty P', = (1\bar{1}0) : (110) = 117°59'.$$

Ferner:

$$,P : oP = (1\bar{1}\bar{1}) : (00\bar{1}) = 113°34'$$
$$,P : \infty \breve{P} \infty = (1\bar{1}\bar{1}) : (0\bar{1}0) = 104°55'$$
$$,P : \infty ,'P = (1\bar{1}\bar{1}) : (1\bar{1}0) = 128°53'.$$

Als Fundamentalwinkel wurden der Berechnung zu Grunde gelegt

$$\infty ,'P : \infty P', = 117°59$$
$$\infty ,'P : oP = 117°7'$$
$$oP : \infty P', = 104°30'$$
$$\infty P', : \infty \breve{P} \infty = 131°2'$$
$$,P : oP = 113°34'$$

und hieraus berechnet:

$oP : \infty \breve{P} \infty$ zu 82°42', gemessen: 82°51';

ferner

$\infty \breve{P} \infty : \infty ,'P$ zu 111°6' gemessen 110°57'
und 111°0'.

Die Winkel, unter welchen sich die Axen schneiden, wurden berechnet zu

$$\alpha = 75°42'$$
$$\beta = 116°19\ 1/2'$$
$$\gamma = 108°16'.$$

Die Axenebenen bilden mit einander die Flächenwinkel

$$A = 88°57'$$
$$B = 107°35'$$
$$C = 109°35'.$$

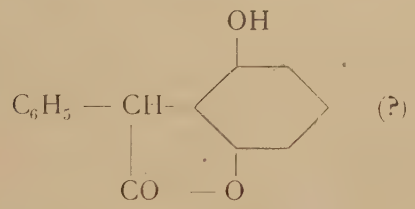
Aus letzteren sowie aus der Neigung von ,P : oP und ,P : ∞ $\breve{P}$ $\breve{\infty}$ wurde das Axenverhältnis

$$a : b : c = 0{,}6007 : 1 : 0{,}7010$$

berechnet.

Die Neigung von ,P : ∞ ,'P ergab sich durch weitere Berechnung zu 128°38'; gemessen war 128°53'.

Iso-resorcylphenylessigsäurelacton vom Smp. 125°,



Die als zweites Produkt in der Portion II enthaltene Substanz vom Schmelzpunkt 125° kommt aus Alkohol ebenfalls in schönen, wasserhellen Krystallen. Sie unterscheiden sich leicht durch ihre äussere Form von denen des zuerst beschriebenen Lactons, indem sie nicht in schiefwinkeligen, sondern in rechteckigen äusseren Formen auftreten.

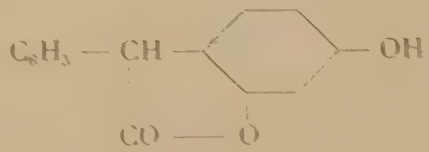
Bei der Analyse wies diese Substanz ebenfalls Zahlen auf, welche der Formel $C_{14}H_{10}O_3$ entsprechen:

0,1503 g Substanz gaben nach dem Trocknen bei 80°
0,4101 g Kohlendioxyd und
0,0631 g Wasser.

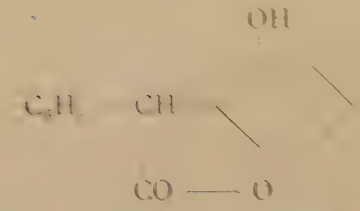
Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3$:
74.41 % C	74.34 % C
4.66 % H	4.42 % H.

Diese neue Verbindung ist also der zuerst beschriebenen isomer.

Für die beiden Resorcylphenylessigsäureacetone können folgende Konstitutionsformeln in Frage kommen:

1. 

und

2. 

Die Formel 2 stellt hinsichtlich des Resorcinrestes ein v-Substitutionsprodukt dar. Wie aber schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, scheint bei Kondensationen innerhalb dieser Körperklasse eine gewisse Abneigung zur Bildung solcher Produkte zu bestehen. Hat sich hier nun ein derartiger Körper ausnahmsweise doch einmal gebildet, so kann man wohl annehmen, dass er die in geringerer Menge auftretende, also die bei 125° schmelzende Verbindung ist, während das bei 183° schmelzende Hauptprodukt das asymmetrische Resorcinderivat der Formel 1 darstellen dürfte.

Kristallographische Untersuchung [3].

Das Makropinakoid $\infty P \infty = (100)$,
Das Makrodoma $P \infty = (101)$,
Das Brachypinakoid $\infty \breve{P} \infty = (010)$

Der Prismenwinkel $(011) : (0\bar{1}1)$ zu $103°45'$,

der Flächenwinkel

$(011) : (01\bar{1})$ zu $76°15'$.

Hieraus berechnet sich das Axenverhältnis a : b : c, nämlich :

$$a : b : c = 0{,}895 : 1 : 0{,}784.$$

Die Neigung der Domenflächen (101) : (011) wurde aus obigen gemessenen Werten berechnet zu 53°43′; gemessen wurden die Werte

53°45′
53°38′.

Die Krystalle geben infolge ihrer geringen Grösse meist nur schwache Reflexe, und nur selten konnte ein einigermassen scharfes Signal beobachtet werden.

Die Auslöschungsrichtungen liessen sich mit Sicherheit nur auf dem Makropinakoïde bestimmen und erwiesen sich dort als gerade, d. h. den Kanten $\infty \bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ parallel.

Die Krystalle zeigen eine vollkommene Spaltbarkeit nach dem Makropinakoïd.

Wie sich aus diesen krystallographischen Bestimmungen ergiebt, übt die geringe Gruppenverschiebung innerhalb des Moleküls der beiden isomeren Resorcinlactone einen grossen Einfluss auf den krystallographischen Bau derselben aus.

In ihrem Verhalten gegen Reagentien decken sich die beiden Resorcylphenylessigsäurelactone fast vollständig.

Beide sind in Wasser unlöslich, in Alkohol, Eisessig und Ammoniak leicht löslich, in Benzol

etwas schwerer. In Sodalösung lösen sie sich erst beim Kochen auf. Beim Ansäuern bleibt die Lösung anfangs zwar klar, jedoch wurden bei Versuchen, aus diesen Lösungen die den Lactonen entsprechenden Säuren zu isolieren, statt der Säuren immer die Lactone selbst erhalten.

Auch die Versuche, Barytsalze darzustellen, scheiterten. Mit Barytwasser gekocht, gehen die Lactone zwar mit roter Farbe in Lösung, letztere scheidet jedoch nach längerem Stehen nur verschmierte Salze aus, welche keineswegs analysenrein sind. Mit konzentrierter Schwefelsäure geben beide Lactone die gleiche schön rote Färbung. Mit konzentrierter Salpetersäure übergossen, werden beide nitriert, und auf Wasserzusatz scheiden sich dunkelrote Nitroderivate aus.

Aus einem Gemische der beiden isomeren Lactone können diese leicht auf folgende Weise getrennt werden: Man löst das Gemisch in siedendem Alkohol von etwa 90 Gewichtsprocent und setzt dann Wasser zu, bis eine dauernde Trübung eintritt. Nach zwei bis drei Tagen ist dann alles Lacton vom Schmelzpunkt 183° auskrystallisiert. Aus den Mutterlaugen kommt dann das Isolacton erst auf Zusatz von relativ viel Wasser in feinen, glänzenden Blättchen heraus.

Monobromresorcylphenylessigsäurelactone.

Lässt man ein Molekül Brom auf eines der beiden Resorcylphenylessigsäurelactone (1 Molekül) einwirken, so erkennt man an dem Entweichen von

Bromwasserstoff, dass schon in der Kälte Brom leicht in das Lacton eingeführt wird. Dabei entsteht eine Monobromverbindung gemäss der Gleichung :

$$C_{14}H_{10}O_3 + Br_2 = C_{14}H_9O_3Br + HBr.$$

Bei Verwendung von zwei Molekülen Brom entsteht eine Dibromverbindung.

1. 3 g reines Resorcylphenylessigsäurelacton (Smp. 183°) wurden in Benzol gelöst und vorsichtig mit 2,1 g Brom versetzt. Beim Verdunsten des Benzols unter Zusatz von Ligroïn im Vakuumexsiccator hinterblieben schöne, gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 145°.

Analyse :

0,2152 g Substanz gaben
0,1337 g Bromsilber.

Gefunden :	Berechnet für $C_{14}H_9O_3Br$:
26,43 % Br	26,23 % Br.

Ausbeute : Aus den 3 g Lacton wurden erhalten 2,4 g reiner Bromverbindung. Die Ausbeute wird trotz der Anwendung von nur einem Molekül Brom durch geringe Mengen des Dibromids beeinträchtigt. Dasselbe giebt zu unangenehmen Färbungen bezw. Verschmierungen Anlass, und kann nur durch Auswaschen mit Äther entfernt werden, wobei sich auch ein Teil des Monobromids löst.

Um über die Konstitution des letzteren bezüglich der Stellung des Bromatoms einigen Aufschluss zu gewinnen, wurde es längere Zeit mit Äthylalkohol gekocht. Wäre das Bromatom in die Methingruppe

eingetreten, so wäre es hierbei, analog den bisher beobachteten Fällen, wahrscheinlich gegen die Äthoxygruppe ausgetauscht worden. Dieses war aber nicht der Fall: Beim Erkalten schieden sich dicke, wasserklare Prismen ab, welche durch ihren Gehalt an Brom und den Schmelzpunkt (145°) sich als unverändertes Monobromid charakterisierten. Dasselbe ist beim Kochen mit Eisessig der Fall. Auch hier krystallisiert nach dem Erkalten der Lösung die Bromverbindung in hervorragend schöner Weise aus.

Das Bromatom ist demzufolge in den Kern getreten, indem auch hier analog den oft (insbesondere von K. v. Tymieniecki[1]) beobachteten Fällen die freie Hydroxylgruppe das Brom gleichsam in ihre Nähe zieht.

Die Verbindung besitzt somit höchst wahrscheinlich die Konstitution

$$\begin{array}{lcccl} C_6H_5 \; — & CH & — & C_6H_2(OH)Br & . \\ & | & & | & \\ & CO & — & O & \end{array}$$

Von ihren Eigenschaften ist noch die intensiv rote Färbung mit Schwefelsäure hervorzuheben, sowie die Fähigkeit, mit konzentrierter Salpetersäure unter heftiger Reaktion und Bildung einer Brom und Stickstoff enthaltenden schön orangefarbigen Substanz zu reagieren. Auf das Studium dieser Substanz musste jedoch wegen Materialschwierigkeiten vorläufig verzichtet werden.

[1] K. v. Tymieniecki, Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1898.

2. Das Isoresorcylphenylessigsäurelacton lieferte, auf genau ebendieselbe Weise wie das gewöhnliche Lacton behandelt, eine Monobromverbindung vom Schmelzpunkt 142°. Die Schmelzpunktsdifferenz ist demnach bei den isomeren Bromprodukten nur sehr gering im Gegensatz zu derjenigen der Lactone. Aus Alkohol erhält man auch hier die Substanz in hübschen, bräunlich gefärbten Nädelchen. Die Ausbeute ist auch hier nicht derart, dass ich in Anbetracht der so geringen Menge mir zu Gebote stehenden Isolactons an eine Analyse hätte denken können.

Dibromresorcylphenylessigsäurelacton.

Lässt man auf ein Molekül der Resorcylphenylessigsäurelactone zwei Moleküle Brom einwirken, so entfärbt sich auch hierbei noch die Lösung. Die Reaktion vollzieht sich noch in der Kälte, wird jedoch durch schwaches Erwärmen befördert.

Nur die Dibromverbindung des leichter zugänglichen Lactons (Smp. 183°) wurde eingehender studiert. Zu einer Lösung von 3,2 g dieses Lactons in wenig Benzol wurde eine 20-procentige Lösung von Brom in Benzol anfänglich in der Kälte, dann unter Erwärmen so lange eingetröpfelt, bis eine dauernde Rotfärbung eintrat. Dabei wurden 25 ccm der Lösung, d. h. 5 g Brom verbraucht, was zwei Molekülen entspricht.

Die Benzollösung des Reaktionsproduktes ist an feuchter Luft in hohem Masse unbeständig. Sie wurde

deswegen sofort in eine Krystallisierschale gegossen und so im braunen Vakuumexsiccator über Paraffin, vor Licht und Feuchtigkeit geschützt, abgedunstet.

Die gesuchte Dibromverbindung blieb dann in grossen, bräunlichen Krystallen zurück. Dieselben sind im trocknen Zustande ziemlich beständig.

Bei der Analyse gaben

0,2304 g Substanz
0,2272 g Bromsilber.

Gefunden :	Berechnet für $C_{14}H_8O_3Br_2$:
41,96 % Br	41,66 % Br.

Es waren also zwei Atome Brom eingeführt im Sinne der Gleichung :

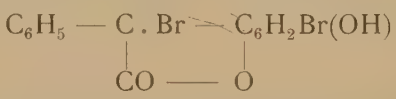
$$C_{14}H_{10}O_3 + 2\ Br_2 = C_{14}H_8O_3Br_2 + 2\ HBr.$$

Die Dibromverbindung zersetzt sich in der Wärme unter Bromabscheidung und zwar, im Capillarröhrchen erhitzt, bei 139°. Übergiesst man ein Kryställchen der Substanz mit Kalilauge, so färbt es sich schön grün.

In Benzollösung ist das Dibromid, wie schon bemerkt, an der Luft sehr unbeständig. Die Lösung färbt sich unter Abscheidung von Brom intensiv schwarzviolett. Stellt man die so gefärbte Lösung in einen Vakuumexsiccator, so verschwindet nach dem Absaugen die Färbung bald wieder, sobald nämlich das ausgeschiedene Brom verdunstet ist.

Ein Tropfen Wasser oder einer wasserhaltigen Flüssigkeit rufen momentane Zersetzung der Dibro-

midlösung hervor. Die gleiche Zersetzung unter Schwarzfärbung tritt ein beim Lösen von Dibromidkrystallen in Alkohol. Nach einigen Stunden ist die Lösung wieder farblos geworden, und es scheidet sich ein gelber Körper aus, der sehr niedrig schmilzt und sich bei 90° zersetzt. Derselbe ist noch bromhaltig, jedenfalls aber nicht die Monobromverbindung. Möglicherweise war also das zweite Bromatom in die Methingruppe getreten; dann würde die Verbindung die Konstitutionsformel



besitzen. Hierdurch würde die grosse Zersetzlichkeit der Verbindung infolge der Leichtbeweglichkeit des mittleren Bromatoms sich erklären lassen.

IV.

Kondensation von Mandelsäure mit Orcin.

Bevor es mir gelungen war, bei der Kondensation von Mandelsäure mit Resorcin krystallisierte Körper zu erhalten, hatte ich die gleiche Reaktion beim Orcin schon mit Erfolg studiert. Die Reaktion verläuft hier glatter und quantitativer als beim Resorcin.

Orcylphenylessigsäurelacton vom Smp. 155°.

Zu den Kondensationen wurde krystallisiertes, ein Molekül Krystallwasser enthaltendes Orcin (s-Dioxytoluol) verwendet.

Zweckmässig lässt man ein Molekül Mandelsäure auf nicht ganz 1 $^1/_2$ Moleküle Orcin einwirken und erhöht wegen des Krystallwassergehaltes die Menge der 73-procentigen Schwefelsäure um ein Molekül H_2SO_4: 5 g Mandelsäure und 6,8 g Orcin werden mit 24 g 73-procentiger Schwefelsäure in einem Kölbchen erhitzt. Bis 70° geht alles in Lösung, und bei 100° beginnt die Ausscheidung eines rotbraunen Öles. Nimmt die Menge des sich weiter abscheidenden Öles nicht mehr zu, so giesst man die Flüssigkeit in

dünnem Strahle unter stetem Umrühren (noch heiss) in eine Schale kalten Wassers.

Hierbei geht das überschüssige Orcin in Lösung und kann durch Ausäthern wiedergewonnen werden. Das Kondensationsprodukt erstarrt zu einer roten, festen Masse. Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ. Dasselbe wird nun in etwa 50 ccm 90-procentigem heissem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert, mit etwas Wasser versetzt und zur Krystallisation stehen gelassen. Falls hierbei die Substanz sich anfänglich als Öl ausscheidet, erstarrt sie nachträglich.

Die zuerst ausfallenden Hauptmengen zeigen immer einen sehr unscharfen Schmelzpunkt 146-153°. Aus den Mutterlaugen fallen dann nach kurzer Zeit kleine, feine Nädelchen aus, welche den scharfen Schmelzpunkt 155° besitzen. Dieselben wurden der Analyse unterworfen. Nach dem Trocknen bei 80° ergab die Substanz folgende Analysenzahlen :

0,1805 g Substanz gaben
0,4952 g Kohlendioxyd und
0,0848 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3$:
74,82 % C	75,00 % C
5,22 % H	5,00 % H.

Die Analyse zeigt, dass sich hier ein Molekül Mandelsäure mit einem Molekül Orcin unter Austritt von zwei Molekülen Wasser kondensiert hat. Es hat sich also analog den früheren Kondensationen ein Orcylphenylessigsäurelacton gebildet :

$$C_8H_8O_3 + C_7H_8O_2 = C_{15}H_{12}O_3 + 2\ H_2O.$$

Für das Lacton kommen zwei Konstitutionsformeln in Frage, welche jedoch erst später näher erörtert werden sollen.

Die reine Verbindung lässt sich aus Alkohol in kleinen, feinen Nadeln, aus Benzol unter Zusatz einer Spur Ligroïn in grossen, wasserklaren Prismen krystallisieren. Meist sind letztere jedoch durch geringe Zersetzung beim Trocknen bräunlich gefärbt.

Iso-orcylphenylessigsäurelacton vom Smp. 172°.

Wie schon bemerkt, ist der Schmelzpunkt der Hauptmenge des Kondensationsproduktes selbst nach dem Umkrystallisieren noch sehr unscharf. Bei den Versuchen, durch mehrmaliges Umkrystallisieren daraus eine reine Substanz zu erhalten, konnte ich neben dem im vorhergehenden beschriebenen Lactone vom Schmelzpunkt 155° eine in Benzol schwerer lösliche Substanz fassen vom Schmelzpunkte 172°. Durch häufiges fraktioniertes Krystallisieren lassen sich diese beiden Substanzen von einander trennen.

Die neue Verbindung lieferte bei der Analyse folgende Zahlen (nachdem die Substanz bei 80° getrocknet war):

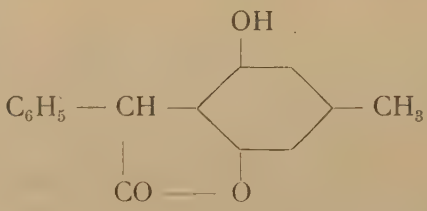
0,1887 g Substanz gaben
0,5186 g Kohlendioxyd und
0,0903 g Wasser.

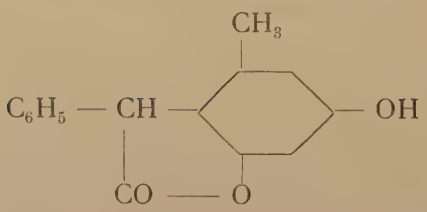
Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3$:
74,96 % C	75,00 % C
5,32 % H	5,00 % H.

Demzufolge ist diese Verbindung ebenfalls als ein Orcylphenylessigsäurelacton zu bezeichnen ; sie ist also der vorigen Substanz isomer und soll von ihr durch die Bezeichnung Iso-orcylphenylessigsäurelacton unterschieden werden.

Die Isomerie dieser beiden Orcylphenylessigsäurelactone beruht offenbar auf der verschiedenen Stellung der Substituenten des Orcinrestes gegenüber der Methingruppe.

Es sind nämlich zwei Konstitutionsformeln möglich :

I  und

II  .

Welche aber von beiden Konstitutionsformeln dem ersten und welche dem zweiten Lactone (Isolactone) zukommt, lässt sich nicht leicht entscheiden.

Das Lacton vom Schmelzpunkt 183° entsteht gegenüber dem Isolactone in weitaus grösserer Menge.

Zur Darstellung und Trennung der beiden Isomeren verfährt man folgendermassen :

Das Kondensationsrohprodukt muss zunächst von dem anhaftenden Wasser befreit werden. Man löst es desshalb in Äther und entwässert die Lösung mittelst Chlorcalcium. Nach dem Filtrieren destilliert man den Äther ab und nimmt den nun trockenen Rückstand mit heissem Benzol auf. Beim Erkalten scheidet sich zuerst Lacton vom Schmelzpunkt 146-153° in bräunlichen Krystallen ab und zwar ungefähr 20 % der theoretisch zu erhaltenden Menge. Diese Substanz lässt sich durch mehrfache fraktionierte Krystallisation in die beiden isomeren Lactone trennen.

Die aus der Mutterlauge auf Ligroïnzusatz ausfallende ölige Substanz kann entweder nach nochmaligem Lösen in Benzol krystallisiert erhalten werden ; oder besser löst man das Öl in ganz wenig absolutem Alkohol auf und wartet die Krystallisation ab. Der Beginn derselben verzögert sich oft einige Tage; dann aber scheiden sich plötzlich feine Nädelchen ab, welche, falls sie mit etwas Öl vermischt sind, von diesem leicht durch 50-procentige Essigsäure getrennt werden können. Man hat dann eine schöne, weisse Substanz, welche nun aus Benzol in wasserklaren Tafeln vom Schmelzpunkt 155° auskrystallisiert.

In so erhaltener Form wurde das Lacton als Ausgangsmaterial für die im folgenden beschriebenen Derivate verwendet. Auf solche des Isolactons musste bei der geringen Menge des vorliegenden Materials verzichtet werden.

Ein zur Kontrolle ihrer Reinheit leicht verwertbarer Unterschied der Lactone liegt in ihrem

Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure. Reines Isolacton (172°) giebt, mit Schwefelsäure übergossen, eine rubinrote Färbung mit ausgeprägtem Blaustich.

Reines Lacton (155°) giebt dagegen eine ziegelrote Färbung mit einem Stich ins Gelbe. Jedes Lactongemisch giebt auch eine Mischfarbe.

Beide Lactone sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln eventuell beim Erwärmen löslich, ausser in Wasser und Ligroïn. Bei längerem Schütteln oder Erwärmen sind die Lactone auch in Soda löslich. Alle Salzlösungen sind rötlich gefärbt, die Salze selbst rote Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure fällt aus den alkalischen Lösungen unverändertes Lacton aus.

Das Lacton vom Smp. 155° lässt sich in Eisessiglösung mit konzentrierter Salpetersäure leicht nitrieren; man erhält dann auf Zusatz von Wasser eine schön gelbe Nitroverbindung.

Monobromorcylphenylessigsäurelacton.

In das Orcylphenylessigsäurelacton Smp. 155° lässt sich leicht schon in der Kälte ein Atom Brom einführen. 12 g des Lactons wurden in Benzol gelöst und in die Lösung allmählich 10 g Brom (entsprechend $2\,^1{}_2$ Atomen) eingetragen. Hierbei entweichen Bromwasserstoffdämpfe, und die rote Lösung entfärbt sich bis gegen Ende der Reaktion. Im Vakuum scheiden sich aus dieser Lösung schon nach kurzer Zeit bräunliche Krystalle ab. Durch Umkrystallisieren aus heissem Benzol können sie fast

weiss erhalten werden und besitzen dann den Schmelzpunkt 185°.

Dieselben lieferten bei einer Brombestimmung folgende Zahlen:

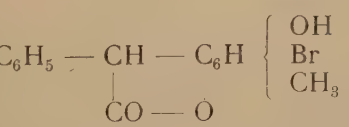
0,2160 g Substanz gaben
0,1262 g Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{11}BrO_3$:
24,96 % Br	25,08 % Br.

Demnach liegt ein Monobromderivat vor.

Ausbeute: Aus 12 g Orcylphenylessigsäurelacton wurden erhalten 7 g der reinen Bromverbindung, d. i. 50 % der theoretisch möglichen Menge.

Kocht man das Bromprodukt mit 90-procentigem Alkohol längere Zeit unter Rückfluss, so bleibt es unverändert. Das Bromatom erweist sich also hierbei als nicht austauschbar, steht mithin wohl im Resorcinrest; es kommt somit der Verbindung die Konstitution



zu.

Dibromorcylphenylessigsäurelacton.

Wie das Resorcylphenylessigsäurelacton liefert auch das Methylhomologe vom Schmelzpunkt 155° in siedender Benzollösung mit zwei Molekülen Brom eine Dibromverbindung. 2,4 g Orcylphenylessig-

säurelacton (Smp. 155°) wurden in Benzollösung mit 3,5 g Brom versetzt. Nach zweistündigem Kochen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade war die Lösung so gut wie entfärbt. Im Vakuumexsiccator über Paraffin krystallisierten durch Verdunsten des Benzols bald schöne, braungelbe, warzenförmige Nadeln aus. Nach dem Absaugen und Trocknen derselben zeigten sie einen Schmelzpunkt von 202° (nach vorhergehendem Erweichen).

Aus den Mutterlaugen schieden sich bei völliger Verdunstung neben öligen Schmieren noch schön orangerote Nädelchen aus, die sich nach dem Trocknen schon bei etwa 170° zersetzten und sich dadurch, sowie auch durch ihr Aussehen als eine von der Hauptmenge verschiedene Substanz erwiesen.

In den zuerst ausfallenden gelben Nadeln (Smp. 202°) wurde eine Brombestimmung vorgenommen.

0,2640 g Substanz gaben
0,2464 g Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_3Br_2$:
39,72 % Br	40,20 % Br.

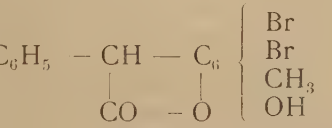
Die etwas zu niedrig gefundenen Zahlen mögen daher rühren, dass die Substanz noch mit Spuren der Monobromverbindung verunreinigt war.

Mit konzentrierter Schwefelsäure giebt dieses Dibromlacton leicht schon in der Kälte eine tief rubinrote Färbung — welche das Monobromlacton in viel gelberer Nüance erst beim Erwärmen liefert.

Gegen siedenden Alkohol ist diese Verbindung im Gegensatz zu der analogen Resorcyldibromver-

bindung beständig, und nach dem Erkalten scheidet sie sich unverändert in schönen, gelben Nadeln aus. Dieselben zeigen dann einen ziemlich scharfen Schmelzpunkt 205°.

Dieses Verhalten gegen Alkohol sowie die sonstige Beständigkeit der Verbindung gegen Reagentien deuten darauf hin, dass hier keines der Bromatome in den Methinrest eingetreten ist, sondern dass beide im Orcinkern sich befinden, entsprechend der Konstitutionsformel



Diese Substanz entsteht jedoch, wie schon bemerkt, nicht ausschliesslich bei der Dibromierung des Orcylphenylessigsäurelactons.

Die erwähnten orangeroten Nädelchen vom Schmelzpunkt 170° wurden in heissem Alkohol gelöst und fielen dann beim Erkalten in gut ausgebildeten, kleinen, roten Prismen aus. Dieselben zeigten jetzt den Schmelzpunkt 212°.

Diese Substanz entstand jedoch nur in minimaler Menge und konnte blos mechanisch mit Hülfe der Pincette aus der analysierten gelben Verbindung ausgesucht werden. Zu einer Analyse reichten diese wenigen Kryställchen leider nicht aus. Dieselben sind noch bromhaltig, jedoch kann über ihre Konstitution nichts Sicheres ausgesagt werden.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz im Wintersemester 1897/98 und im Sommersemester 1898 auf Veranlassung des Vorstehers des genannten Laboratoriums, Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki, ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki meinen Dank auszusprechen für seine liebenswürdigen Anregungen und das grosse Interesse, welches er der Arbeit entgegenbrachte.

Lebenslauf.

Ich, Hugo Cornelius Gerhard Simonis, katholischer Konfession, wurde geboren zu Düsseldorf am 17. Juni 1874 als Sohn des Kaufmanns P. J. Simonis und seiner Ehefrau Cornelia, geb. Schanzleh. Ich besuchte in meiner Vaterstadt zuerst das humanistische Gymnasium, trat aber später in das Realgymnasium über. Ostern 1893 bestand ich das Maturitätsexamen. Um Chemie zu studieren, bezog ich sodann die Universität Giessen und blieb dort 3 Semester immatrikuliert. Die praktische Ausbildung im analytischen Arbeiten erhielt ich im Institute des Geh. Hofrats Herrn Professor Dr. R. Fresenius (†) in Wiesbaden. Vom Februar bis zum Oktober des Jahres 1894 gehörte ich dem Institute als Assistent im Untersuchungslaboratorium bezw. in der agrikultur-chemischen Versuchsstation an. Behufs weiterer Ausbildung in der organischen Chemie wandte ich mich dann zur Universität Berlin, hörte dort während 4 Semestern Vorlesungen und besuchte das organische Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule. Im Sommersemester 1895 bekleidete ich das Amt eines Privatassistenten des Vorstehers des genannten Laboratoriums, Herrn Professor Dr. C. Liebermann, und übernahm in dem darauffolgenden Wintersemester die Assistentenstelle für die Vorlesung über organische Chemie an der Technischen Hochschule zu Berlin. In dieser Stellung verblieb ich zwei Semester. Im November 1896 bezog ich die Universität Freiburg in der Schweiz und bestand daselbst am 17. Juli 1897 die mündliche Doktorprüfung.

Ich hörte die Vorlesungen oder besuchte die praktischen Übungen bei den Herren

Naumann in Giessen;

Borgmann (†), H. Fresenius, R. Fresenius (†), W. Fresenius, Hintz in Wiesbaden;

Jahn, Liebermann, Pinner, Runze, Sell (†), Warburg in Berlin;

Baumhauer, Bistrzycki, Daniëls, v. Kowalski in Freiburg in der Schweiz.

Allen meinen Lehrern, insbesondere meinen verehrten, ehemaligen Herren Vorgesetzten spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus.